

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-131812

(43)Date of publication of application : 15.05.2001

(51)Int.Cl.

A41D 19/00

A41D 19/04

C08L 9/08

(21)Application number : 11-304219

(71)Applicant : SUMITOMO RUBBER IND LTD

(22)Date of filing : 26.10.1999

(72)Inventor : NOBUCHIKA HIDEO  
MIYAMOTO YOSHIKI  
ICHIKAWA NAOYA

## (54) RUBBER GLOVE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a pair of inexpensive rubber gloves excellent in the touch of wear without bringing about allergy due to protein.

SOLUTION: This pair of resin gloves is such one as to be made by a soaking method using a latex of a styrene-butadiene rubber with a glass transition temperature of  $\leq 20^{\circ}\text{C}$ ; and this pair of gloves is characterized by that the percentage of stress relaxation (%) after a lapse of 6 minutes states from removing the tensile stress at 100% elongation, represented by formula (1):  $[M100(0)-M100(6)]/[M100(0) \times 100$ , is 50-70%.

$$\text{応力緩和率 (\%)} = \frac{M_{100(0)} - M_{100(6)}}{M_{100(0)}} \times 100 \quad \dots(1)$$

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.08.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-131812

(P2001-131812A)

(43) 公開日 平成13年5月15日 (2001.5.15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)		
A 4 1 D	19/00	A 4 1 D	19/00	P	3 B 0 3 3
	19/04		19/04	B	4 J 0 0 2
C 0 8 L	9/08	C 0 8 L	9/08		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平11-304219	(71) 出願人	000183233 住友ゴム工業株式会社 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号
(22) 出願日	平成11年10月26日 (1999. 10. 26)	(72) 発明者	信近 英男 兵庫県神戸市西区竜が岡4-6-1 県住 902
		(72) 発明者	宮本 芳明 兵庫県神戸市西区美賀多台1丁目3番地 2703
		(72) 発明者	市川 直哉 兵庫県姫路市西新在家2丁目4-37
		(74) 代理人	100073155 弁理士 亀井 弘勝 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム手袋

(57) 【要約】

【課題】 装着感が良好で、蛋白質に起因するアレルギーを引き起こすことがなく、かつ安価なゴム手袋を提供する。

【解決手段】 本発明のゴム手袋は、ガラス転移温度が20℃以下であるスチレン-ブタジエンゴムのラテックスを用いて浸漬法により形成されたものであって、次式(1)で表される、100%伸長の引張応力を取り除いてから6分経過後の応力緩和率が50~70%であることを特徴とする。

【数1】

$$\text{応力緩和率 (\%)} = \frac{M_{100(0)} - M_{100(6)}}{M_{100(0)}} \times 100 \quad \cdots(1)$$

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス転移温度が20℃以下であるスチレン=ブタジエンゴムのラテックスを用いて浸漬法により形成された、100%伸長の引張応力を取り除いてから6分経過後の応力緩和率が50～70%であることを特徴とするゴム手袋。

【請求項2】 前記ラテックスが、当該ラテックス中のゴム分100重量部に対して亜鉛華を0.1～1.2重量部の割合で配合する請求項1記載のゴム手袋。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、スチレン=ブタジエンゴム (SBR) からなるゴム手袋に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、ゴム手袋の原料には、天然ゴムラテックスが多く用いられている。これは、当該ラテックスを用いて得られる天然ゴム製の手袋が、そのモジュラスが極めて低く、かつ従来の合成ゴムからなる手袋では得ることのできない、良好な装着感等を有するからである。しかしながら、近年、天然ゴムラテックス中に含まれる蛋白質に起因して、即時性アレルギー等を引き起こすおそれがあることが報告されており、皮膚に直接接触させて用いられるゴム手袋、とりわけ手術用手袋等のゴム製品の場合にはかかる問題が深刻となっている。

【0003】 そこで、天然ゴムに代えて、塩化ビニル樹脂を原料とした手袋を用いることも行われている。塩化ビニル樹脂製の手袋は、モジュラスがそれほど高くなく適度であり、手へのフィット感は天然ゴム手袋より劣るものの、着脱時の装着性が非常に良好である。しかしながら、塩化ビニル樹脂は廃棄処理時等にダイオキシンを発生するおそれがあるため、特に近年、その使用が制限されつつある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 一方、天然ゴムに代わるゴム素材として、特表平9-505612号公報では、アクリロニトリルとブタジエンもしくはイソプレンとのコポリマーと、スチレン=ブタジエンコポリマーとの硬化混合物からなるラテックスフィルムを用いることが検討されている。しかしながら、アクリロニトリル=ブタジエンゴム (NBR) はNRの約3倍、イソプレンゴム (IR) はNRの約5倍ものコストがかかるため、実用的でない。

【0005】 そこで本発明の目的は、安価なゴム材料を用い、装着感が良好で、かつ蛋白質に起因するアレルギーを引き起こすことのないゴム手袋を提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段および発明の効果】 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、汎用のスチレン=ブタジエンゴム (SBR) のうち

ガラス転移温度が所定値以下のものを使用し、引張応力に対する応力緩和率が所定の値よりも小さくなるように調整したときは、前述のアレルギーの問題を生じることがなく、安価で、かつ装着性の良好なゴム手袋を得ることができるという新たな事実を見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】 すなわち、本発明のゴム手袋は、ガラス転移温度が20℃以下であるスチレン=ブタジエンゴムのラテックスを用いて浸漬法により形成されたものであって、100%伸長の引張応力を取り除いてから6分経過後の応力緩和率が50～70%であることを特徴とする。上記本発明のゴム手袋によれば、ガラス転移温度が上記範囲を満足するSBRで形成されることから、室温で良好なゴム弾性を示し、適度なモジュラスが得られるとともに、操作性等の使用感も良好なものとなる。また、100%伸長の引張応力を取り除いてから6分経過後の応力緩和率が50～70%であることから、手へのフィット性が非常に良好なものとなる。加えて、SBRは汎用の安価な合成ゴムであることから、ゴム手袋の製造コストを低く抑えることもできる。

【0008】 さらに、上記本発明のゴム手袋によれば、原料ゴムとしてのSBRは合成ゴムであって、天然ゴムのように蛋白質を含有しないため、当該蛋白質に起因するアレルギーを引き起こすことがない。上記本発明に係るゴム手袋は、その優れた使用感や装着性に加えて、蛋白質に起因するアレルギーを引き起こすことがないことから、作業用手袋のみならず、手術用手袋等の幅広い分野で使用することができる。

【0009】 上記本発明のゴム手袋においては、応力緩和率を上記範囲に設定するという観点から、前記スチレン=ブタジエンゴムのラテックスにおけるゴム分100重量部に対して、亜鉛華の配合量が0.1～1.2重量部の割合となるように調整されるのが好ましい。本発明における「応力緩和率」は、以下の方法にて測定したものである。まず、JIS K 6251「加硫ゴムの引張試験方法」に規定のダンベル状4号形に準じた試料片を使用して、当該試料片の両端に500mm/分の速度で伸張する引張応力を加える。次いで、前記試料片の平行部分 (長さ20mm) が40mmにまで伸長した時点 (100%伸長時) における引張応力  $M_{100}(0)$  [MPa] を測定し、さらに100%伸長時から6分経過した時点における引張応力  $M_{100}(6)$  [MPa] を測定する。こうして測定された  $M_{100}(0)$  と  $M_{100}(6)$  とから、式(1)

## 【0010】

## 【数1】

$$\text{応力緩和率 (\%)} = \frac{M_{100}(0) - M_{100}(6)}{M_{100}(0)} \times 100 \quad \cdots (1)$$

【0011】 によって応力緩和率 (%) を算出する。と

ところで、特開昭55-163202号公報には、SBRラテックスを用いて皮膜を形成した作業用手袋の製造方法が開示されている。しかしながら、かかる公報に開示の方法は布手袋表面にゴム被膜を形成したものであって、上記本発明のようにSBRゴムの単一のゴム膜からなる手袋とは構成が本質的に異なっている。また、当該公報に開示の作業用手袋は、布手袋表面にゴム被膜を形成したものであるゆえ、その製造工程が複雑で、製造コストが高くなったり、手へのフィット性等の装着性が損なわれるといった問題がある。

【0012】一方、特開平9-157449号公報には、SBRゴムと抗菌剤とを含有する抗菌性ゴム成形物が開示されており（実施例2参照）、当該成形物の一例としてゴム手袋が開示されている。しかしながら、かかる公報に開示のゴム成形物はゴムラテックスから浸漬法によって成形したのではなく、原料ゴムに抗菌剤、亜鉛華等の配合物を加え、素練り、圧延、成形等の工程を経て得られるものである。従って、本発明のゴム手袋のように浸漬法によって得られるものとは本質的に異なっており、そればかりか、前記公報のゴム成形物では、浸漬法の特徴であるディッピングによる簡易な工程で均一な厚みのゴム膜を形成できるという利点が得られない。さらに、当該公報に開示の実施例では、SBRゴム100重量部に対して亜鉛華が5重量部配合されているが、後述する本発明の実施例および比較例の結果より、かかる場合にはゴム手袋の応力緩和率が低くなったり、モジュラスが高くなったりして、装着感が良好なゴム手袋を得ることができなくなるものと推測される。

【0013】また、特公昭60-6655号公報には、スチレン-ブタジエンゴムラテックスを用いた医科用手袋が開示されている。しかしながら、かかる手袋は、別途滑剤を使用することなく着用できる手袋を提供することを目的としたものであって、澱粉粒子等の粒状物を分散した、カルボキシル化されたスチレン-ブタジエンゴムラテックスの層をエラストマー材料からなる内層の表面に形成したものである。従って、本発明のゴム手袋とはその構造が本質的に異なっており、そればかりか、かかる公報の医科用手袋はその製造工程が複雑で、材料コストが高いことから、製造コストも高くなるという問題がある。

【0014】特表平7-506642号公報には、スチレン-ブタジエン-スチレン（SBS）ブロックまたはグラフトコポリマーを用いた手袋が開示されている。しかしながら、かかる公報では、SBSタイプのコポリマーについてのガラス転移温度や応力緩和率についての考慮がなされていない。また、通常、SBSタイプのコポリマーは柔軟性に乏しいものであることから、本発明に係るSBR製ゴム手袋のように肌触り等の使用感が良好で、かつ手へのフィット性や着脱感が良好な手袋を得ることができない。さらに、当該公報にはSBSタイプの

コポリマー単独での手袋は開示されておらず、SBSタイプのコポリマーについては、わずかにスチレン-イソプレン-スチレン（SIS）コポリマーとの積層体からなる手袋（実施例3参照）に用いた例が開示されているだけであって、かかる実施例の手袋は、本発明に係るゴム手袋とはその構造が本質的に異なる。そればかりか、かかる実施例で得られる手袋は積層構造であることから、本発明に比べて製造工程が複雑で、製造コストが高いという問題もある。なお、当該公報では硫黄、酸化亜鉛（亜鉛華）等を混合せずに、加硫を必要としないゴム手袋を得ることをも目的としているが、これは、亜鉛華の配合量等を調節することで応力緩和率を調整し、ひいてはゴム手袋の装着性等の物性を調整する本発明のゴム手袋とは本質的に異なるものである。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明のゴム手袋について詳細に説明する。本発明のゴム手袋は、前述のように、スチレン-ブタジエンゴムラテックスから浸漬法によって形成されたものであって、当該ゴム手袋を構成するSBRゴムのガラス転移温度が20℃以下であり、かつ100%伸長の引張応力を取り除いてから6分経過後の応力緩和率が50～70%であることを特徴とする。

【0016】（SBRラテックス）本発明に用いられるSBRラテックスとしては、当該ラテックス中のSBRにおけるガラス転移温度が20℃以下のものであればよく、かかる条件を満たすほかは、従来公知の種々のSBRラテックスを用いることができる。SBRのガラス転移温度の上限は、上記範囲の中でも特に15℃以下であるのが好ましく、0℃以下であるのがより好ましい。一方、ガラス転移温度の下限は特に限定されるものではないが、通常-20℃程度である。

【0017】ガラス転移温度が20℃を超えるSBRゴムのラテックスを用いてゴム手袋を形成した場合、実際の手袋の使用時においてゴム膜が樹脂状の硬いものとなり、柔軟性が失われることから、手へのフィット性等の装着性が良好なゴム手袋を得ることができなくなる。また、加工性（成膜性）も低いため、均一でかつ十分な膜厚を有するゴム手袋を得ることができなくなる。

（応力緩和率）本発明に係るゴム手袋の応力緩和率は、前記式(1)によって求めたものであって、本発明においては当該応力緩和率が50%以上、70%以下であることが求められる。

【0018】前記式(1)で表される応力緩和率が50%を下回ると、手へのフィット性が低下したりするなど、優れた装着性を有するゴム手袋を得ることができなくなる。一方、前記式(1)で表される応力緩和率が70%を超えると、手袋の使用途中に変形が起こてしまい、実際の使用に耐えられなくなる。上記応力緩和率は、上記範囲の中でも特に50～60%であるのがより好ましい。

【0019】上記応力緩和率は、SBRに対する亜鉛

華、イオウ、加硫促進剤等の配合量を変化させることによって適宜調節することができる。前記式(1)で表される応力緩和率を上記範囲に設定するには、通常、SBRラテックスのゴム分100重量部に対して、亜鉛華を0.1~1.2重量部、好ましくは0.3~1.0重量部の範囲で配合すればよい。亜鉛華の配合量が上記範囲を下回ると、応力緩和が大きくなりすぎたり、手袋に十分な強度を付与できなくなるおそれがある。逆に、亜鉛華の配合量が上記範囲を超えると、応力緩和が小さくなりすぎたり、手袋が硬くなって装着感が低下してしまうおそれがある。

【0020】前記応力緩和率の調整を、亜鉛華に代えて、他の金属酸化物を用いて行う場合には、その配合量をSBRラテックスのゴム分100重量部に対して0.1~2重量部の範囲で設定すればよい。他の金属酸化物の配合量が上記範囲を下回ったり、超えた場合に生じ得る問題は、前述の亜鉛華の場合と同様である。

(配合剤)本発明に係るゴム手袋の製造において、SBRラテックスには、例えば加硫剤、加硫促進剤等が添加されるほか、必要に応じて老化防止剤、充填剤、分散剤、補強剤等の、従来公知の種々の配合剤等が添加される。

【0021】上記加硫剤としては、例えば硫黄、有機含硫黄化合物等が挙げられる。かかる加硫剤の配合量は、SBRラテックスのゴム分100重量部に対して0.1~2重量部、好ましくは0.3~1重量部の範囲で調整するのが適当である。上記加硫促進剤としては、例えばN-エチル-N-フェニルジチオカルバミン酸亜鉛(PX)、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛(PZ)、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛(EZ)、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛(BZ)、2-メルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩(MZ)、テトラメチルチウラムジスルフィド(TT)等があげられる。これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。その配合量は、SBRラテックスのゴム分100重量部に対して0.5~3重量部程度であるのが好ましい。

【0022】老化防止剤としては、一般に、非汚染性のフェノール類が好適に用いられるが、アミン類を使用してもよい。老化防止剤の配合量は、SBRラテックスのゴム分100重量部に対して0.5~3重量部程度であるのが好ましい。充填剤としては、例えばカオリンクレー、ハドクレー、炭酸カルシウム等があげられる。その配合量は、SBRラテックスのゴム分100重量部に対して20重量部以下であるのが好ましい。

【0023】また、上記各添加剤のゴムラテックス中への分散を良好にするために分散剤を配合してもよい。かかる分散剤としては、例えば各種陰イオン系界面活性剤等があげられる。分散剤の配合量は、分散対象である成分における重量の0.3~1.0重量%程度であるのが好ましい。

(ゴム手袋の製造方法)本発明に係るゴム手袋は、上記配合剤を添加したSBRラテックスを用いて、従来公知の浸漬法の手法に準ずることによって製造される。

【0024】すなわち、上記配合ラテックスに、必要に応じて予熱した手袋の型を浸漬し、次いで型を引き上げ、型表面に形成したゴム膜を乾燥、加硫することによって本発明のゴム手袋が得られる。上記浸漬法によるゴム手袋の製造に際しては、配合ラテックス中に感熱化剤やアノード凝着剤を配合してもよい。前記感熱化剤としては、例えば硝酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、亜鉛アンモニウム錯塩等の無機または有機のアンモニウム塩、あるいは例えばポリビニルメチルエーテル、ポリアルキレングリコール、ポリエーテルポリホルマル、官能性ポリシロキサン等の、曇点が常温以上、100℃以下の水溶性高分子が挙げられる。

【0025】前記アノード凝着剤としては、例えば硝酸カルシウム、塩化カルシウム等の2価以上の金属塩、あるいはテトラメチルアンモニウム塩酸塩等の有機アルキルアミン塩等が挙げられる。上記感熱化剤やアノード凝着剤の配合量は常法に従って設定すればよく、通常、SBRラテックスのゴム分100重量部に対して0.5~5重量部、特に0.5~2.0重量部の範囲で設定すればよい。

【0026】

【実施例】次に、実施例および比較例を挙げて本発明を説明する。

〔ゴム手袋の製造〕

実施例1

SBRラテックスとしては、日本ゼオン(株)製の商品名「Lx2570X5」(ガラス転移温度 $T_g = -19^\circ\text{C}$ )を用いた。

【0027】上記SBRラテックスのゴム固形分100重量部に対して、亜鉛華0.1重量部、硫黄(加硫剤)1重量部およびジブチルジチオカルバミン酸亜鉛(加硫促進剤BZ)1重量部を配合した。次いで、こうして得られた配合ラテックスに手袋の型を浸漬し、型表面に形成したゴム膜を乾燥し、さらに110℃で30分間程度加硫して脱型することにより、ゴム手袋を得た。

【0028】実施例2~6および比較例1~3 亜鉛華の配合量を変えたほかは、実施例1と同様にしてゴム手袋を得た。

〔物性の評価〕

(引張応力の測定および応力緩和率・応力保持率の算出)上記実施例および比較例で得られたゴム手袋を打ち抜き、JIS K 6251「加硫ゴムの引張試験方法」に規定のダンベル状4号形に準じた試料片を作製した。

【0029】次いで、当該試料片の両端に500mm/分の速度で伸張する引張応力を加え、前記試料片の平行部分(長さ20mm)が40mmにまで伸長した時点

(100%伸長時)における引張応力 $M_{100}(0)$  [MPa]を測定した。さらに、100%伸長時から6分経過した時点における引張応力 $M_{100}(6)$  [MPa]を測定した。こうして測定された $M_{100}(0)$ と $M_{100}(6)$ とから、前記式(1)によって応力緩和率(%)を算出した。

【0030】なお、式(2)によって求められる応力保持率についても算出した。

【0031】

【数2】

$$\text{応力保持率 (\%)} = \frac{M_{100}(6)}{M_{100}(0)} \times 100 \quad \cdots(2)$$

【0032】なお、本発明において、上記式(1)で表される応力緩和率は50~70%の範囲となるように、上記式(2)で表される応力保持率は30~50%となるように、それぞれ調整される。

(装着性の評価) 上記実施例および比較例で得られた手

袋について、装着時および脱着時の操作性(着脱性)を以下の基準にて評価した。

◎: 装着し易さおよび脱ぎ易さが極めて良好であった。

○: 装着し易さおよび脱ぎ易さが良好であった。

×: 装着しにくく、かつ脱ぎにくかった。

【0033】(装着感の評価) 上記実施例および比較例で得られた手袋について、使用時の肌触りや手へのフィット性(装着感)を以下の基準にて評価した。

◎: 肌触りや手へのフィット性が極めて良好であった。

○: 肌触りや手へのフィット性が良好であった。

×: 肌触りが悪く、フィット感も十分ではなかった。

【0034】上記引張応力の測定値、応力緩和率と応力保持率の算出結果、および装着性と装着感の評価結果を、配合ラテックスの組成とともに表1に示す。

【0035】

【表1】

	実 施 例						比 較 例			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
【配合成分】*1										
SDR ラテックス *2	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
亜鉛華	0.1	0.3	0.5	0.7	1.0	1.2	1.5	2.0	3.0	—
硫黄	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
加硫促進剤 BZ	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
【物 性】										
引 張 応 力										
初期値 $M_{100}(0)$ *3	1.46	1.93	2.43	2.54	2.76	2.81	2.92	2.97	3.13	0.74
6分後 $M_{100}(6)$ *3	0.63	0.86	1.09	1.16	1.80	1.99	1.49	1.57	1.72	0.17
応力緩和率 (%) *4	56.7	55.5	55.0	54.5	59.0	50.6	49.0	47.0	45.0	76.6
応力保持率 (%) *5	43.3	44.5	45.0	45.5	47.0	49.4	51.0	53.0	55.0	23.4
装 着 性 (着脱性)	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×
装 着 感	◎	◎	◎	◎	◎	○	×	×	×	◎

\*1: 単位は重量部である。

\*2: ゴム固形分の重量を示す。

\*3: 単位はMPaである。

\*4: 式(1)により求められた値である。

\*5: 式(2)により求められた値である。

【0036】表1より明らかなように、ガラス転移温度が20℃以下のSBRゴムを使用し、その応力緩和率が50~70%となるように調整された実施例1~6のゴム手袋では、いずれも肌触り(使用感・装着感)や、手へのフィット性、着脱時の操作性(装着性)が非常に良好であった。これに対し、比較例1~3では、応力緩和率が50%以下であるため、肌触り(使用感・装着感)や、手へのフィット性、着脱時の操作性(装着性)が実用上不十分であった。

【0037】また、比較例4のように、亜鉛華を添加しない場合には、手袋の強度が低くなりすぎ、また、応力緩和率が大きくなりすぎるため、実用に適さなかった。以上詳述したように、本発明のゴム手袋によれば、アレルギーを引き起こすことがなく、かつ手へのフィット性や着脱時の操作性等の装着性が非常に良好なゴム手袋を得ることができる。かかるゴム手袋は、作業用手袋のみならず、手術用手袋等の幅広い分野で好適に用いられる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 3B033 AC03 BA01

4J002 AC081 DE106 FD146 GC00

HA07